

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-39500

(43)公開日 平成10年(1998)2月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 3		G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
G 0 3 C 1/73			G 0 3 C 1/73	
G 0 3 F 7/038			G 0 3 F 7/038	
7/039	6 0 1	7055-2H	7/039	6 0 1
// C 0 7 C 381/12		7106-4H	C 0 7 C 381/12	
審査請求 未請求 請求項の数20 書面 外国語出願 (全 52 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平9-44543	(71)出願人	596156668 シブレー カンパニー エル エル シー アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 マ ルボロ、フォレスト・ストリート 455
(22)出願日	平成9年(1997)1月24日	(72)発明者	ロジャー エフ シンタ アメリカ合衆国01801マサチューセッツ州 ウォーバーン アンナロード9
(31)優先権主張番号	5 9 0 7 8 5	(72)発明者	ジェームズ エフ キャメロン アメリカ合衆国02135マサチューセッツ州 ブライトン コモンウェルスアヴェニュー 1662
(32)優先日	1996年1月24日	(74)代理人	弁理士 佐伯 憲生 (外1名) 最終頁に続く
(33)優先権主張国	米国 (US)		

(54)【発明の名称】 多価アリールスルホニウム光活性化化合物を含む光画像化可能な組成物

(57)【要約】

【課題】 本発明は、多価アリールスルホニウム化合物を含有するフォト酸ジェネレータ成分を含んでなるポジ型およびネガ型フォトレジスト組成物を提供する。

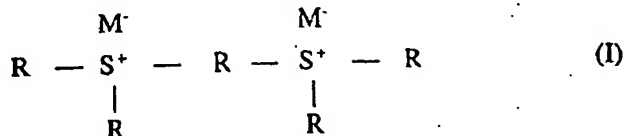
【解決手段】 本発明は、多価アリールスルホニウム化合物を含有するフォト酸ジェネレータ成分を含んでなるポジ型およびネガ型フォトレジスト組成物を提供する。詳細には、この組成物光活性成分は、少なくとも1つの多価カオチンアリールスルホニウム化合物、好ましくは二価カオチン化合物を有し、この化合物は合成上好都合であり、本発明のレジスト組成は、優れたマイクロソグラフィー特性を備えた深層紫外感光レジストを提供する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂結合剤と、フォトレジスト組成物の露光されたコーティング層を現像可能とするのに十分な量の光活性成分と、を含んでなるフォトレジスト組成物であって、

前記光活性成分が、2つ以上のカチオンを持つ少なくとも*



(式中、各Rは同じか、または異なっているとともに、置換または無置換のアリール基であり、各Mは対アニオンである)で表されることを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項3】 前記Rが、それぞれ独立に、置換または無置換フェニルであることを特徴とする請求項2記載のフォトレジスト組成物。

【請求項4】 前記M基の1つ以上が、スルホナートであることを特徴とする請求項2記載のフォトレジスト組成物。

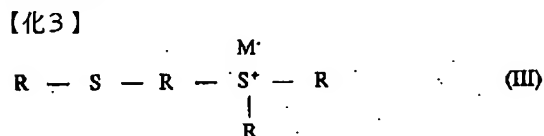
【請求項5】 前記M基の1つ以上が、トリフラートであることを特徴とする請求項4記載のフォトレジスト組成物。

【請求項6】 前記光活性成分が、一価カチオンを持つ少なくとも1つのアリールスルホニウム化合物を有することを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項7】 前記光活性成分が、以下の式(II)



または式(III)



(式中、前記式の各Rは同じか、または、異なっていると共に、置換または無置換のアリール基であり、前記式の各Mは、対アニオンである)から選ばれる1つ以上の化合物を有することを特徴とする請求項6記載のフォトレジスト組成物。

【請求項8】 前記Rがそれぞれ、置換または無置換フェニルであることを特徴とする請求項7記載のフォトレジスト組成物。

【請求項9】 前記Rがそれぞれ、置換または無置換フェニルであり、かつ前記M基の1つ以上が、スルホナート※50

2

*も1つのアリールスルホニウム化合物を含んでなる複数のアリールスルホニウム光活性化可能な化合物を有することを特徴とするフォトレジスト組成物。

【請求項2】 多価カチオンを持つ前記アリールスルホニウム化合物が、以下の式(I)

【化1】

※トであることを特徴とする請求項7記載のフォトレジスト組成物。

【請求項10】 前記M基の1つ以上が、トリフラートであることを特徴とする請求項9記載のフォトレジスト組成物。

【請求項11】 前記光活性成分が、1つ以上の環式アリールスルホニウム化合物を有することを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項12】 前記光活性成分が、以下の式(IV)

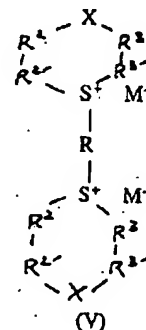


(IV)

30

および式(V)

【化5】



(V)

40

(式中、各Rは同じか、または異なっているとともに、置換または無置換のアリール基であり; R²とR^{2'}はそれぞれ第1の縮合アリール環の構成部分であり; R³およびR^{3'}はそれぞれ第2の縮合アリール環の構成部分であり; 各Xは独立にヘテロ原子、C₁-3アルキレン、またはヘテロ置換C₁-3アルキレンであり; 各Mは対アニオンである)で表される1つ以上の化合物を有

することを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項13】 前記光活性成分が、1つ以上の、(チオジー-4, 1-フェニレン)ビス(ジフェニルスルホニウム)塩、ジフェニルー(4-フェニルチオ)フェニルスルホニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、およびS-フェニルチオアントリリウム塩を有することを特徴とする請求項12記載のフォトレジスト組成物。

【請求項14】 前記フォトレジスト組成物が、化学増幅ポジ型フォトレジストであることを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項15】 前記フォトレジスト組成物が、ネガ型フォトレジストであることを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト組成物。

【請求項16】 基板上へ、フォトレジストレリーフ画像を形成する方法であって、

(a) 請求項1記載のフォトレジスト組成物のコーティング層を、基板上へ設けることと、

(b) パターン化された活性化用放射線を、前記フォトレジストコーティング層へ照射するとともに、照射された該フォトレジストコーティング層を現像してレリーフ画像を形成することと、を備えることを特徴とするフォトレジストレリーフ画像の形成方法

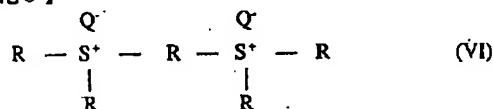
【請求項17】 前記複数のアリールスルホニウム化合物を、ワンポット反応でまとめて合成することを特徴とする請求項16記載のフォトレジストレリーフ画像の形成方法。

【請求項18】 少なくとも1つの面上に、請求項1記載のフォトレジスト組成物のコーティング層を有する製品。

【請求項19】 樹脂結合剤と、フォトレジスト組成物の露光されたコーティング層を現像可能とするのに十分な量の光活性成分と、を含んでなるフォトレジスト組成物であって、

前記光活性成分が、2つ以上のカチオンとカルボキシレートもしくはスルホナート対アニオンを持つアリールスルホニウム化合物を有することを特徴とするフォトレジスト組成物。

【請求項20】 前記光活性成分が、以下の式(VI)【化6】



(式中、各Rは同じか、または異なっているとともに、置換または無置換のアリール基であり、各Qはスルホナートアニオンまたはカルボキシレートアニオンである)で表されることを特徴とする請求項19記載のフォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多価アリールスルホニウム光活性化合物を含有する新しい光画像化可能な組成物に関する。本発明の組成物は、ミクロン以下の大さの高解像度構造体の作製が可能な深層紫外フォトレジストとして、極めて有用である。

【0002】

【従来の技術】フォトレジストとは、画像を基板へ転写するための感光性膜のことである。フォトレジストは、ネガ像またはポジ像を形成する。基板上へフォトレジストをコーティングした後、パターンフォトマスクを介して、紫外線などの活性化エネルギー源を使って、得られた塗膜を照射し、フォトレジスト塗膜中に潜像を形成させる。フォトマスクには、活性化用の放射線に対して、不透過性領域と透過性領域とがあり、これらの領域によって、下の基板へ転写させる所望の画像を規定する。レジスト塗膜中の潜像パターンを現像することによって、レリーフ像が得られる。フォトレジストの使用に関しては、Deforest, "Photoresist Materials and Processes", McGrawHill Book Company, New York (1975) および Moreau, "Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials"; Plenum Press, New York (1988) に一般的な説明がある。

【0003】公知のフォトレジストを使うと、多くの既存の商業用途に対して十分な解像度とサイズを有する構造体が得られる。しかしながら、多くの他の用途に対しては、ミクロン以下の大さの高解像度の画像が得られる新しいフォトレジストが必要となる。

【0004】フォトレジスト組成物の組成を変えて、その機能を向上させようとする試みがいろいろ行われてきた。特に、フォトレジスト組成物で使用される種々の光活性化合物が報告されてきた。例えば、米国特許第4,450,360号および欧州出願第615163号に開示されている。

【0005】比較的最近、深層紫外線で光画像化できるフォトレジストに関心が高まってきた。こうしたフォトレジストを使うと、長波長露光によって得られる構造体よりも、より小型の構造体の画像を形成しうる可能性を生じる。当業者には認知されていることであるが、「深層紫外線」とは、約350nm以下、より典型的には約300nm以下の波長領域にある露光用放射線のことである。多数の深層紫外レジストが報告されてきたが、高解像度の微細線画像並びに許容できる感光度および他のリソグラフィ特性が得られる新しい深層紫外レジストの必要性が、明らかに存在する。

【0006】

5

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポジ型またはネガ型フォトリソ組成物のいずれで使用しても、優れたリソグラフィ特性が得られる新規な光活性成分を見出した。本発明の好ましい光活性成分は、深層紫外線照射によって活性化させることができる。

【0007】特に、第1の態様では、本発明は、多価アリールスルホニウム化合物を含むフォト酸(photo acid)発生成分を提供する。詳細には、この光活性成分には、少なくとも1つの多価カチオンアリールスルホニウム化合物、好ましくは二価カチオン化合物が含まれる。好ましい二価カチオンとしては、以下の式(I)

【0008】

【化7】



【0009】(式中、各Rは同じか、または異なっていると同時に、置換または無置換のアリール基であり、各Mは対アニオンである。)のアリールスルホニウム塩が挙げられる。

【0010】

【発明の実施の形態】光活性成分にはまた、1つ以上の一価カチオン(モノーカチオン)アリールスルホニウムPAG(フォト酸ジェネレータ)が含まれることが好ましい。好ましい一価カチオンアリールスルホニウム化合物としては、以下の式IIおよび(III)

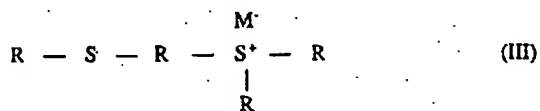
【0011】

【化8】



【0012】

【化9】



【0013】(式(II)および(III))において、各Rは同じか、または異なっていると同時に、置換または無置換のアリール基であり、各Mは対アニオンである)のアリールスルホニウム塩が挙げられる。

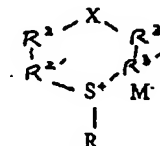
【0014】環状光活性化合物もまた好適であり、一価カチオンおよび多価カチオン環状化合物のいずれも利用される。好ましい環状化合物には、スルホニウム原子の他に1つ以上のヘテロ原子(特にN、O、またはS)が含まれていてもよいが、スルホニウム原子がこの化合物中の唯一のヘテロ原子であってもよい。例えば、本発明

6

の好ましい環状光活性化合物としては、以下の式(IV)

【0015】

【化10】

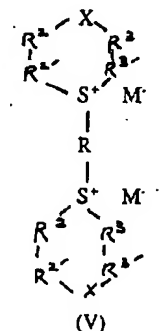


(IV)

【0016】および式(V)

【0017】

【化11】



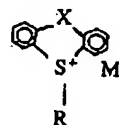
(V)

【0018】(式中、各Rは同じか、または異なっていると同時に、置換または無置換のアリール基であり；R²およびR^{2'}はそれぞれ第1の縮合アリール環の構成成分であり；R³およびR^{3'}はそれぞれ第2の縮合アリール環の構成成分であり；各Xは独立にヘテロ原子、C₁-3アルキレン、またはヘテロ置換C₁-3アルキレンであり；各Mは対アニオンである)の化合物が挙げられる。

【0019】式(IV)および(V)の化合物のうち、R²およびR^{2'}がそれぞれ第1の縮合フェニル環の構成成分であり、かつR³およびR^{3'}がそれぞれ第2の縮合フェニル環の構成成分である化合物、すなわち、以下の式

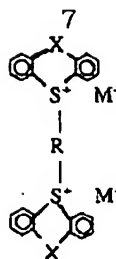
【0020】

【化12】



【0021】

【化13】

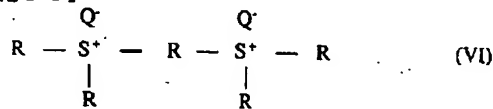


【0022】(式中、R、X、およびMはそれぞれ、式(I V)および(V)に対して上で定義したものと同一である)の化合物が一般に好ましい。

【0023】深層紫外領域の輻射線を含む、活性化用の輻射線を照射すると、上述の式(I)～(V)の化合物は、酸性の光反応生成物を発生し、これによってフォトレジストレリーフ画像が得られる。この他、更なる態様として、本発明は、カルボキシラート塩またはスルホナート塩、好ましくはスルホナート塩の多価カチオンスルホニウム光活性化化合物を含む光活性成分を提供する。光活性化化合物は、二価カチオン化合物、特に、以下の式(VI)

【0024】

【化14】



【0025】(式中、各Rは同じか、または異なっていると同時に、置換または無置換のアリール基であり、各Qはスルホナートアニオンまたはカルボキシラートアニオンである)の化合物が好ましい。これらの化合物を、フォトレジスト配合物中の唯一の光活性化化合物として使用することも可能である。有機スルホナートまたはカルボキシラート対アニオンを有する、こうした光活性化化合物を、フォトレジスト光活性成分として使用すると、優れたリソグラフィ特性が得られることを見出した。

【0026】特に、式(VI)の光活性化化合物を使うと、ヘキサフルオロホスファートアニオンまたはAs-ハロゲン化物アニオンなどの非有機対アニオンを含む従来型化合物と比較して改善された結果が得られる。例えば、こうした従来型化合物は、有機溶剤を基材とするレジスト組成物中へ配合する場合に、溶解性の問題を引き起こす。その他に、こうした従来型化合物をレジスト組成物中で使用すると、金属(例えばAs)およびP残分が付着して、デバイスが汚染されることもある。これとは対照的に、式VIの化合物の有機アニオンによって、式VIの化合物が、有機溶剤に対して良好な溶解性を示すようになる。また、式VIのアニオンは、標準的な露光後の焼成フォトレジスト処理の高温において揮発することを見出した。アニオンは、こうして、処理デバイス表面のエッチング前に除去されるため、従来型化合物に付随する汚染問題が回避できる。

【0027】本発明はまた、上述の光活性成分を含むフォトレジスト組成物を提供する。本発明の好ましいフォトレジストとしては化学増幅型レジストが挙げられ、例えば、フォト酸促進型架橋反応を起こしてレジストのコーティング層の露光領域が未露光領域よりも現像液への溶解性が低くなるネガ型のレジスト組成物、および1つ以上の組成物成分の酸活性基のフォト酸促進型脱保護反応を起こしてレジストのコーティング層の露光領域が未露光領域よりも水性現像液への溶解性が増大するポジ型レジスト組成物、がある。

【0028】本発明はまた、本発明のフォトレジストのレリーフ画像の形成方法を提供する。この方法には、ミクロン以下、また更に1/2ミクロン以下の大きさの高解像度パターンフォトレジスト画像(例えば、本質的に垂直な側壁を有するパターン線)の形成方法が含まれる。

【0029】本発明の所定の好ましい態様においては、光活性成分の多価アリールスルホニウム化合物を、個々の化合物を単離せずに、まとめて便利に製造できる、すなわち、「ワンポット」合成ができる。更に、本発明は、マイクロエレクトロニクスウェハなどの基板上に、またはフラットパネルディスプレイ基板上に、本発明のフォトレジストおよびレリーフ画像がコーティングされた製品を提供する。本発明の他の態様については、以下で開示する。本発明の光活性成分の化合物の好適なアリール基としては、炭素数が約6~18以上であるアリール基、例えば、フェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリル、ピレニルなど、が挙げられる。フェニル(置換または無置換)は、典型的な好ましいアリール基である。

【0030】光活性成分の化合物の好適なM基としては、例えば、スルホナート基が挙げられる。こうしたスルホナート基としては、アルキルスルホナート基、特に、メシラートなどのC₁₋₁₂アルキルスルホナート基;アリールスルホナート基、特に、トシラートなどのC₆₋₁₈アリールスルホナート基;ハロゲン化アルキルスルホナート基、特に、トリフラート(triflate)などのハロゲン化C₁₋₁₂アルキルスルホナート基、および、CF₃(CF₂)_xSO₃(式中、xは約1~12の整数である)である基など;または1~3個の環、典型的には1個の環、を有するとともに、各環中に3~8個の環構成原子を含み、更に1~3個のヘテロ原子(N、O、またはS)を有する、置換または無置換のヘテロ芳香環基またはヘテロ脂環式基、が挙げられる。カルボキシラートもまた、好ましいM基であり、例えば、RCOO⁻(式中、Rは、炭素数が約1~18である置換または無置換のアルキル、またはフェニルなどの置換または無置換のアリールである)の基が利用できる。こうしたカルボキシアニオンの好ましい置換基としては、例えば、ハロゲン、特にフッ素が挙げられる。こ

これらのスルホナート基およびカルボキレラート基はまた、上述の式(VI)の化合物の好適な対アニオン(Q基)でもある。

【0031】上述の式(I)~(V)の化合物の他の好ましいM基としては、ヒ素アニオン(例えば、 AsF_6^- の如きハロゲン化合物など)；ホスホニウム化合物(例えば、 PF_6^- の如きハロゲン化合物など)；およびボラート(例えば、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ の如きアルキルおよび/またはアリール置換ボラート化合物など)が挙げられる。

【0032】本発明の光活性化合物の特に好ましい対アニオン(式I~VIのMおよびQ)としては、例えば、アセトアミドベンゼンスルホナート；2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホナート；8-アニリノ-1-ナフタレンスルホナート；ベンジルスルホナート；*tert*-ブタンスルホナート；4-*tert*-ブチルベンゼンスルホナート；カンホルスルホナート；ジ-(2-エチルヘキシル)スクシナートスルホナート；2,6-ジフルオロベンゾアート；3,4-ジメトキシベンゼンスルホナート；5-ジメチルアミノ-1-ナフタレンスルホナート；3-(4-ジメチルアミノ-1-ナフチルアゾ)-4-メトキシベンゼンスルホナート；4-[(4-ジメチルアミノ)フェニルアゾ]ベンゼンスルホナート；2,4-ジニトロベンゼンスルホナート；(2-/3-/4-)ドデシルベンゼンスルホナート；エタンスルホナート；

【0033】4-フルオロベンゼンスルホナート；ヘキサデカンスルホナート；ヘキサフルオロホスファート；メタンスルホナート；(1-/2-)ナフタレンスルホナート；4-オクチルベンゼンスルホナート；ペンタフルオロベンゼンスルホナート；ペンタメチルベンゼンスルホナート；ペルフルオロオクタンスルホナート；4-ピリジニエタンスルホナート；3-ピリジンスルホナート；チモールブルー；4-トルエンスルホナート；2,4,5-トリクロロベンゼンスルホナート；2,2-トリフルオロエタンスルホナート；トリフルオロメタンスルホナート；トリフルオロアセタート；2-トリフルオロメチルベンゼンスルホナート；4-トリフルオロメチルベンゼンスルホナート；2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホナート；2,4,6-トリメチルベンゼンスルホナート；が挙げられる。

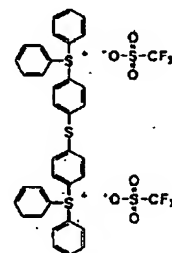
【0034】式(IV)および(V)の好ましいX基としては、メチレン(CH_2)、S、O、またはNが挙げられる。ヘテロ置換 C_{1-3} アルキレンとしては、例えば、1個~約6個の炭素原子を有するアルキルチオ、1個~約6個の炭素原子を有するアルコキシ、またはヒドロキシ、が置換した C_{1-3} アルキレン、が挙げられる。置換R基、置換R²基、置換R^{2'}基、置換R³基、置換R^{3'}基、置換M基、および置換Q基は、1つ以上の置換可能な位置が、ハロゲン(F、Cl、B

r、および/またはIなど)；アルキル(C_{1-16} アルキルなど、 C_{1-8} アルキルが好ましい)；アルコキシ(1つ以上の酸素結合を有する C_{1-16} アルコキシなど、 C_{1-8} アルコキシが好ましい)；アルケニル(C_{2-12} アルケニルなど、 C_{2-8} アルケニルが好ましい)；アルキニル(C_{2-12} アルキニルなど、 C_{2-8} アルキニルが好ましい)；アリール(フェニルまたはナフチルなど)；および置換アリール(ハロ、アルコキシ、アルケニル、アルキニル、および/またはアルキル置換アリールなど；これらの基は、対応する基に関して上述した炭素原子数を有することが好ましい)、によって好適に置換される。好ましい置換アリール基としては、置換フェニル、置換アントリル、および置換ナフチルが挙げられるが、特に置換フェニルがよい。置換Rおよび置換Mもまた、1つ以上の置換可能な位置が、ヘテロ原子含有基(1つ以上のN原子、O原子、および/またはS原子を含有する基など)によって好適に置換されていてもよい。好ましい置換基としては、アルキル、アルケニル、およびアルキニルのヘテロ置換基、並びにヒドロキシ、アミノ、およびチオ(好ましくは、炭素原子数が1~約8であり、かつ1つ以上の硫黄結合を有するアルキルチオ、並びにフェニルチオなどのアリールチオ)が挙げられる。

【0035】本発明の特に好ましい光活性化合物としては、(チオジ-4,1-フェニレン)ビス(ジフェニルスルホニウム)塩；ジフェニル-(4-フェニルチオ)フェニルスルホニウム塩；トリフェニルスルホニウム塩；およびS-フェニルチオアントリリウム塩、すなわち、トリフラート塩として示されている以下の化合物(A)~(D)、が挙げられる。

【0036】

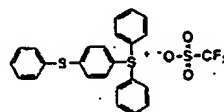
【化15】



(A)

【0037】

【化16】

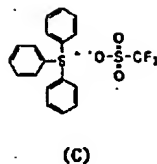


(B)

11

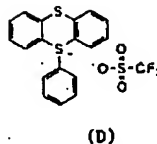
【0038】

【化17】



【0039】

【化18】



【0040】所定の実施態様においては、本発明の光活性成分に、少なくとも3個の異なるアリールスルホニウム化合物、例えば、多価カチオン化合物1個と、一価カチオンアリールスルホニウム化合物2個以上、が含まれていることが好ましい。光活性成分としてはまた、2個以上（例えば、約2個～3個または4個）の多価カチオンアリールスルホニウム化合物が好適に利用される。

【0041】本発明の光活性成分の化合物を、合成技術分野の当業者に公知の方法で、容易に製造することができる。例えば、前記式(III)のアリール化合物は、フェニルまたはナフチルマグネシウムブロミドまたはクロリドなどのアリールグリニャール試薬の反応によって製造可能で、フェニルスルホキシドなどのアリールスルホキシドと反応させると、トリアリールスルホニウムハリド化合物が得られる。例えば、フェニルマグネシウムブロミドをフェニルスルホキシドと反応させると、トリフェニルスルホニウムブロミドが得られる。他の対応する塩は、公知の交換反応によって生成させることができる。例えば、以下の実施例1(h)を参照されたい。

【0042】式(II)の化合物は、例えば、フェニルスルホキシドなどの置換または無置換ジアリールスルホキシドを、フェニルスルフィドなどの置換または無置換アリールスルフィドと酸性条件下で反応させた後、好みのスルホン酸を使用してメタセシスを行うことによって、製造可能である。式(I)の化合物は、例えばフェニルスルフィドなどのアリールスルフィドを、フェニルスルホキシドなどのジアリールスルホキシド2等量と、酸を媒介させて縮合させることによって製造可能である。

【0043】式(IV)の化合物は、ジアリールヨージウム塩の存在下で、アリールスルフィドを銅(II)触媒アリール化によって製造可能である。例えば、触媒量の銅(II)ベンゾートの存在下で、チアントレンを、ジフェニルヨードニウムトリフラートと反応させると、良好な収率で、S-フェニルチオアントリリウムト

12

リフラートが得られる。以下の実施例1(k)も参照されたい。既に説明したように、本発明の所定の好ましい態様においては、光活性成分の多価アリールスルホニウム化合物を、個々の化合物を単離せずに、まとめて便利に製造できる、すなわち、「ワンポット」合成ができる。一般に、この合成法では、酸の存在下で、または高温で、十分な時間をかけて、1つ以上のトリアリールスルホニウムハリド化合物を縮合させることによって、所望のアリールスルホニウム化合物の混合物を発生させる。この混合物を、クロマトグラフィーまたは分光法など、従来の手段で定量することが可能である。こうしたワンポット合成については、以下の実施例1(a)を参照されたい。既に説明したように、本発明の光活性成分は、フォトレジスト組成物（ポジ型およびネガ型の化学増幅型レジスト組成物のいずれも含まれる）中では、感光性成分として存在する。

【0044】本発明のフォトレジストには、典型的には、樹脂結合剤と、上述した本発明の光活性成分と、が含まれる。この樹脂結合剤に官能基を持たせて、レジスト組成物をアルカリ水性現像できるようにすることが好ましい。例えば、ヒドロキシまたはカルボキシラートなどの極性官能基を有する樹脂結合剤が好ましい。レジスト組成物中で十分な量の樹脂結合剤を使用して、アルカリ水溶液でレジストを現像できるようにすることが好ましい。例えば、好ましい樹脂結合剤としては、フェノール樹脂（当該技術分野ではノボラック樹脂として知られるフェノール/アルデヒド縮合物など）、アルケニルフェノールのホモポリマーおよびコポリマー、およびN-ヒドロキシフェニルマレイミドのホモポリマーおよびコポリマーが挙げられる。

【0045】アルデヒド（特に、ホルムアルデヒド）と縮合させてノボラック樹脂を生成させる上で好適なフェノールとしては、例えば、フェノール、m-クレゾール、o-クレゾール、p-クレゾール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、チモール、およびそれらの混合物が挙げられる。酸触媒縮合反応の結果、好適なノボラック樹脂が得られ、この樹脂は、分子量を約500～100,000ダルトンの間で変化させることが可能である。ポリ(ビニルフェノール)を、例えば、米国特許第4,439,516号に開示されている方法で、製造することが可能である。好ましい樹脂結合剤およびその製造については、米国特許第5,128,230号にもまた、開示されている。

【0046】ポリ(ビニルフェノール)は、触媒の存在下で、対応するモノマーをブロック重合、乳化重合、または溶液重合することによって生成させることが可能である。ポリビニルフェノール樹脂の製造に有用なビニルフェノールは、例えば、市販のクマリンまたは置換クマリンを加水分解した後で、生成したヒドロキシケイ皮酸

13

を脱カルボキシル化することによって製造することが可能である。有用なビニルフェノールはまた、対応するヒドロキシアルキルフェノールの脱水、または置換もしくは無置換ヒドロキシベンズアルデヒドとマロン酸との反応で得られるヒドロキシケイ皮酸の脱カルボキシル化、によって製造することも可能である。こうしたビニルフェノールから製造される好ましいポリビニルフェノール樹脂の分子量は、約2,000〜約60,000ダルトンの範囲とすることが好ましい。フェノール単位および非芳香族環式アルコール単位を含有するコポリマーもまた、本発明のレジストに対する好ましい樹脂結合剤であり、ノボラック樹脂またはポリ(ビニルフェノール)樹脂を部分的に水素化することによって好適に製造することが可能である。こうしたコポリマー、およびフォトレジスト組成物中でのそれらの使用については、Thackerayらに付与された米国特許第5,128,232号に開示されている。

【0047】更に好ましい樹脂結合剤には、ビスヒドロキシメチル化された化合物から得られる樹脂およびブロックノボラック樹脂がある。こうした樹脂、およびフォトレジスト中での該樹脂の使用について開示している米国特許第5,130,410号および同第5,128,230号を参照されたい。この他に、2つ以上の類似のまたは異なった組成の樹脂結合剤と一緒に、ブレンドして、または組み合わせて、フォトレジスト組成物のリソグラフィ特性を更に制御することもできる。例えば、樹脂のブレンドを使用して、光感度および熱特性を調節したり、現像液中でのレジストの溶解挙動を制御したりできる。本発明のフォトレジストの好ましい部類として、「従来の」ポジ型レジストが挙げられる。このポジ型レジストには、本発明の光活性成分と、ノボラックまたはポリ(ビニルフェノール)またはそれらの部分的水素化誘導体などの樹脂結合剤成分と、を含有させ、光活性成分を溶解度減少剤として機能させる。このレジストのコーティング層を光活性化すると、光活性成分が酸性物質へ転化し、この酸性光反応生成物を含有するコーティング層の領域が、そのままの(活性化されない)光活性成分だけを含有する領域よりも、水性アルカリ現像溶液へ、比較的多く溶解するようになる。

【0048】本発明の特に好ましい態様においては、本発明の光活性成分を、化学増幅ポジ型レジストで使用する。こうしたレジスト組成物については、例えば、米国特許第4,968,581号、同第4,883,740号、同第4,810,613号、同第4,491,628号、およびカナダ特許出願第2,001,384号(これらの特許はすべて、引用により、化学増幅ポジ型レジストの製造および使用についての教示内容に関し、本明細書中に含まれるものとする)に、多数記載されている。本発明に従えば、感光性成分を、本発明の光活性成分と置き換えることによって、こうした従来型の

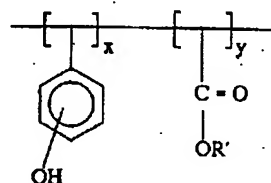
14

レジスト組成物が改良される。

【0049】本発明の特に好ましい化学増幅型フォトレジストでは、本発明の光活性成分と、フェノール単位および非フェノール単位の両方を含有するコポリマーから成る樹脂結合剤と、が混合して使用される。例えば、1つのこうしたコポリマーの好ましい部類では、実質的に、本質的に、または完全に、コポリマーの非フェノール単位にだけ、酸活性基が含まれている。1つの特に好ましいコポリマー結合剤には、以下の式()

【0050】

【化19】



【0051】(式中、ヒドロキシル基は、コポリマー全体に渡って、オルト位、メタ位、またはパラ位のいずれかに存在し、R' は、炭素原子数が約1〜18、より典型的には約1〜6乃至8の置換または無置換のアルキルである)で示される繰り返し単位xおよびyが含まれる。tert-ブチルが、一般に好ましいR' 基である。R' 基は、場合により、例えば、1つ以上のハロゲン(特に、F、Cl、またはBr)、C₁-8アルコキシ、C₂-8アルケニル、などで置換されていてもよい。x単位およびy単位は、コポリマー中で規則的に交互に現れてもよいし、またはポリマー中にランダムに散在させてもよい。こうしたコポリマーを、容易に形成することができる。例えば、上式の樹脂に関しては、ビニルフェノールと、置換もしくは無置換アルキルアクリレート(tert-ブチルアクリレートなど)と、を当該技術分野で公知の遊離基条件下で縮合させてもよい。置換エステル部分、すなわち、アクリレート単位のR'-O-C(=O)-部分、は、樹脂の酸活性基として働き、この樹脂を含有するフォトレジストのコーティング層を露光すると、フォト酸誘起分解を引き起こす。コポリマーのM_wは、好ましくは約8,000〜約50,000、より好ましくは約15,000〜約30,000であり、分子量分布は、約3以下、より好ましくは分子量分布が約2以下である。非フェノール樹脂(例えば、tert-ブチルアクリレートなどのアルキルアクリレートまたはtert-ブチルメタクリレートと、ビニルノルボルナニルまたはビニルシクロヘキサノール化合物などのビニル脂環式化合物と、のコポリマー)もまた、本発明の組成物中で樹脂結合剤として使用することが可能である。こうしたコポリマーはまた、前述の遊離基重合によって、または他の公知の方法によって、製造することが可能であり、好適には、M_wが、約8,000〜約50,000であり、分子量分布が約3以下である。

【0052】本発明のポジ型化学増幅レジスト用の他の好ましい樹脂には、フェノール単位と、非芳香族環式アルコール単位と、が含まれており、このコポリマーのヒドロキシル基の少なくとも一部は、酸活性基と結合している。好ましい酸活性部分としては、アセタート基（式 $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_2-$ で示される *tert*-ブチルアセタート基など）；オキシカルボニル基（式 $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}-$ で示される *tert*-ブチルオキシカルボニル（*tert*-Boc）基など）；アセタールおよびケタールが挙げられる。こうしたコポリマーを含有する化学増幅ポジ型フォトレジストについては、Sintaraに付与された米国特許第5,258,257号に開示されている。

【0053】本発明の好ましいネガ型組成物には、酸に触れると硬化、架橋、または固化する物質と、本発明の光活性成分と、が含まれる。特に好ましいネガ型組成物には、フェノール樹脂などの樹脂結合剤と、架橋成分と、本発明の光活性成分と、が含まれる。こうした組成物と、その使用については、欧州特許出願第0164248号およびThackerayらに付与された米国特許第5,128,232号に開示されている。樹脂結合剤成分として使用するのに好ましいフェノール樹脂としては、ノボラックおよびポリ（ビニルフェノール）（例えば、上述したもの）が挙げられる。好ましい架橋剤としては、アミンを基材とする物質（メラミン、グリコールウリル、ベンゾグアナミンを基材とする物質、および尿素を基材とする物質など）が挙げられる。メラミンホルムアルデヒド樹脂が、一般に最も好ましい。こうした架橋剤は、市販されており、例えば、American Cyanamid社から製品名Cymel 300、301、および303で市販されているメラミン樹脂が利用できる。グリコールウリル樹脂は、American Cyanamid社からCymel 1170、1171、および1172の商品名で市販され、尿素を基材とする樹脂は、Beetle 60、65、および80の商品名で市販され、ベンゾグアナミン樹脂は、Cymel 1123および1125の商品名で市販されている。

【0054】本発明のフォトレジストにはまた、他の物質が含まれていてもよい。例えば、他のオプションとして加える添加剤には、化学線染料やコントラスト染料、縦じわ防止剤、可塑剤、感度促進剤などがある。こうしたオプションとして加える添加剤は、典型的には、フォトレジスト組成物中に低濃度で存在させる。ただし、充填剤と染料は、比較的高濃度で存在させてもよく、例えば、レジストの乾燥成分の全重量を基準として5〜30重量%の量で存在させてもよい。

【0055】本発明のレジスト組成物の好ましい添加剤には、1つ以上の増感剤化合物があり、これによって、活性化用の放射線に対するレジストの分光応答特性を拡

大または増強する。好ましい光増感剤としては、芳香族化合物（置換もしくは無置換ベンゼン、またはノボラックもしくはポリ（ビニルフェノール）オリゴマーもしくはポリマーなどのフェニルを基材とする化合物；ナフチルを基材とする化合物；並びに他の縮合環化合物など）が挙げられる。より好ましいものとしては、ヒドロキシ基、アルコキシ基（炭素原子数が約1〜12、好ましくは約1〜6のアルコキシ基など）、アルキル基（炭素原子数が約1〜12、好ましくは約1〜6のアルキル基など）、およびアルキルチオ基（1つ以上の硫黄結合を有し、かつ炭素原子数が約1〜12、好ましくは約1〜6であるアルキルチオ基など）、などの電子供与性環置換基を含有する芳香族化合物が挙げられる。特に好ましい増感剤化合物には、1つ以上のアルキル、ヒドロキシ、および/またはアルコキシが置換したフェニルもしくはナフチル、特に、ポリアルコキシフェニルおよびナフチル、例えば、2〜6個のアルコキシ置換基を有するフェニルもしくはナフチルで、各アルコキシ置換基が1つ以上の酸素結合を有するとともに、約1〜12個の炭素原子、より好ましくは約1〜6個の炭素原子を有するもの、が含まれる。とりわけ好ましい増感剤化合物としては、ポリアルコキシフェニル化合物（炭素原子数が約1〜6のアルコキシ基を含むポリアルコキシフェニル化合物など、例えば、1,2,3-トリメトキシベンゼン）；ポリヒドロキシフェニルアルキル化合物（炭素原子数が約1〜6のフェニル置換アルキル基を有するポリヒドロキシフェニルアルキル化合物など、例えば、トリヒドロキシフェニルエタン、特に、トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン）；ビスフェノールA化合物；ベンジルベンゼントリオール化合物（式 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$ で示される化合物など）；トリヒドロキシベンゾフェノン；レゾルシノール；およびピロガロールが挙げられる。本発明のレジスト組成物中で好適に使用される、こうした増感剤化合物の量は、レジストの乾燥成分の全重量を基準として約1〜30重量%、より好ましくは約5〜20重量%である。

【0056】典型的には、十分な量の、本発明のレジストの樹脂結合剤を使用して、レジストの露光されたコーティング層がアルカリ水溶液などで現像可能となるようにする。特に、樹脂結合剤が、レジストの全固体のうちの約50〜90重量%を占めるのが好適である。十分な量の光活性成分を存在させて、レジストのコーティング層中に潜像が形成されるようにする必要がある。より詳細には、光活性成分の好適な存在量は、レジストの全固体を基準として約1〜40重量%である。典型的には、化学増幅型レジストに対しては、光活性成分の量が少ない程好適である。また、多価カチオンアリアル化合物には、約30〜80重量%の光活性成分が含まれるとともに、その光活性成分の残りを1つ以上の一価カチオン化合物が占めることが、一般に好ましい。好ましい光活性

成分としては、約50〜70重量%の二価カチオン光活性化化合物(上記のトリフラート化合物(A)など);約5〜10重量%の一価カチオン化合物(上記のトリフラート化合物(B)など);および約0.5〜10重量%の他の一価カチオン化合物(上記のトリフラート化合物(C)と(D)との混合物など)、を含有するものが挙げられる。

【0057】本発明のフォトレジストは、一般に公知の方法に従って製造される。ただし、こうしたフォトレジストの処方で使用される従来の光活性化化合物を、本発明の光活性成分と置き換えるようにする。例えば、フォトレジストの成分を、好適な溶剤に溶解させることによって、本発明のレジストをコーティング組成物として製造することができる。この好適な溶剤としては、例えば、グリコールエーテル(2-メトキシエチル(ジグリム)、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなど);ラクタート(エチルラクタートもしくはメチルラクタートなど、エチルラクタートが好ましい);プロピオナート(特に、メチルプロピオナートおよびエチルプロピオナート);セロソルブエステル(メチルセロソルブアセタートなど);芳香族炭化水素(トルエンもしくはキシレンなど);またはケトン(メチルエチルケトンなど)が挙げられる。典型的には、フォトレジストの固体含量は、フォトレジスト組成物の全重量を基準として5〜35重量%の間で変化する。

【0058】本発明のフォトレジストを、公知の方法に従って使用することができる。本発明のフォトレジストは、乾燥膜として利用することも可能であるが、基板上へ液体コーティング組成物として塗布してから、コーティング層が不粘着性となるまで加熱乾燥して溶剤を除去し、フォトマスクを介して活性化用の輻射線を照射するとともに、場合によっては露光後焼成してレジストコーティング層の露光領域と未露光領域との間の溶解性に差をつけたり、またはその差を増大させたりし、次に、好ましくは水性アルカリ現像液で現像してレリーフ画像を形成させることが好ましい。基板としては、フォトレジストに関する処理で使用される任意の基板(マイクロエレクトロニクスウェーハなど)が好適に使用できる。例えば、基板として、シリコン、二酸化ケイ素、またはアルミニウム-酸化アルミニウムのマイクロエレクトロニクスウェーハが使用できる。砒化ガリウム、セラミック、石英、または銅の基板もまた、利用することが可能である。液晶ディスプレイや他のフラットパネルディスプレイの用途で使用する基板(例えば、ガラス基板、インジウム錫酸化物コーティング基板、など)もまた、好適に使用させる。液体コーティングレジスト組成物を、スピン塗布、浸漬塗布、またはローラー塗布など、任意の標準的手段で塗布することが可能である。露光エネルギーを十分に与えて、感光システムの光活性成分を

効果的に活性化し、レジストコーティング層中に潜像を生成するようにする必要がある。好適な露光量は、典型的には、約10〜300mJ/cm²の範囲にある。本発明のフォトレジストに対しては、しばしば、深層紫外領域の露光波長を使用することが好ましく、特に、約248nmの露光波長が好ましい。好適な露光後焼成温度は、約50℃以上、より詳細には約50〜140℃である。酸硬化ネガ型レジストに対しては、必要に応じて、約100〜150℃の温度で、数分間以上、現像後焼成を施して、現像により形成されたレリーフ画像を更に硬化させることが可能である。現像および任意の現像後硬化の後で、現像によって露出した基板表面を、続いて、選択的に処理する(例えば、当該技術分野で公知の手順に従って、フォトレジストの露出した基板領域を化学的にエッチングするか、またはメッキする)ことが可能である。好適なエッチング剤としては、フッ化水素酸エッチング溶液、およびプラズマガスエッチング剤(酸素プラズマエッチング剤など)が挙げられる。

【0059】本明細書中で述べたすべての文献は、引用により、本明細書中に含まれるものとする。

【0060】

【実施例】以下の非限定的な実施例によって、本発明を具体的に説明する。

【0061】実施例1

本発明の光活性化化合物の合成

(a)トリフェニルスルホニウムトリフラートフォト酸ジェネレータ混合物の合成

2リットル入り反応フラスコへ、水600mlおよびトリフリック酸(triflic acid)45.1g(0.300モル)を仕込んだ。この際、攪拌しながら、添加漏斗を使って、ゆっくりと添加した。200.0g(分子量333を基準として0.300モル)のトリアールスルホニウムクロリド(50%水溶液)を添加し、100mlの水で、続いて700mlのメチレンクロリドで洗浄した。反応混合物を、25℃において18時間、激しく攪拌した。有機相を分離し、水(3×300ml)で洗浄してpH=7とした。メチレンクロリドを蒸発させて除去し、粘稠な発泡性油を残留させた。生成物(前述の化合物(A)〜(D)の混合物)を、真空中で、70℃において、24時間、乾燥させて、黄褐色の固体(110g、82%)を得た。この固体は、m. p. = 53〜82℃、ε₂₄₈ = 11, 739(推定分子量=447に基づいて)、Td = 393℃(TGA: 熱重量分析、重量損失5%、10℃/分)であった【0062】(b)トリフェニルスルホニウム=5-ジメチルアミノ-1-ナフタレンスルホナート(TASDANS)の合成(アンモニウムヒドロキシドの存在下で、塩基含有スルホン酸を経由して)室温で、水(90ml)中に5-ジメチルアミノ-1-ナフタレンスルホン酸(12.57g、50.0ミリモ

19

ル)を懸濁させた液へ、濃厚なアンモニウムヒドロキシド(29.8%、14.5M、3.45ml、50.0ミリモル)を添加した。褐色の懸濁液が濃緑色となり、酸の大部分は溶解した。トリフェニルスルホニウムクロリド(50%水溶液、29.80g)を15分間に渡って添加した。この二相系を30分間攪拌した後、ジクロロメタン(100ml)を添加し、この混合物を、室温で14時間、攪拌した。更にジクロロメタン(300ml)を添加して層を分離させた。洗液が中性(pH7)となるまで、有機層を水(6×150ml)で洗浄した。乾燥(MgSO₄)させた後、溶剤を真空中で除去し、淡黄色の泡沫としてオニウム塩を得た。生成物を、90~100℃において、60時間、真空下で強烈に加熱乾燥した。こうして、トリフェニルスルホニウム=5-ジメチルアミノ-1-ナフタレンスルホナートを、淡黄色の泡沫(23.35g)として単離した。

【0063】IR(KBr) ν =1209、1201、1192、1085、1015、677 cm⁻¹。

¹H NMR δ (CDCl₃)=2.73(6H、s:一重線、5-N(CH₃)₂)、6.95(1H、d:二重線、DANS-H)、7.00~7.95(複雑なm:多重線、DANS部分+Ar₃⁺からの2H)、8.06(1H、d、DANS-H)、8.15(1H、d、DANS-H)、8.67(1H、d、DANS-H) ppm。

UV(MeCN) ϵ (λ_{max})=13659(304nm)、[ϵ_{254} =17038、 ϵ_{248} =21879]。

【0064】(c)トリフェニルスルホニウム=ペルフルオロオクタンスルホナートの合成(スルホナート塩を経由して)

室温で、水(150ml)中にペルフルオロオクタンスルホン酸カリウム塩(24.64g、46.1ミリモル)を窒素下で懸濁させた液へ、15分間に渡ってトリフェニルスルホニウムクロリド(50%水溶液、27.50g)を滴下した。この懸濁液を30分間攪拌した後、ジクロロメタン(75ml)を添加し、この混合物を、室温で20時間、攪拌した。更にジクロロメタン(225ml)を添加して層を分離させた。洗液が中性(pH7)となるまで、有機層を水(5×125ml)で洗浄した。乾燥(MgSO₄)させた後、溶剤を真空中で除去し、粘稠なガムを得た。得られたガムを、80~90℃において、84時間、真空下で、更に加熱乾燥させた。こうして、トリフェニルスルホニウム=ペルフルオロオクタンスルホナートを、ガラス状固体(30.61g)として単離した。

【0065】IR(KBr) ν =1263、1210、1150、1122、745 cm⁻¹。

¹H NMR δ (CDCl₃)=7.25~7.90(複雑なm、Ar₃S⁺) ppm。

20

UV(MeCN) ϵ (λ_{max})=11206(269nm、肩)、12543(279nm、肩)、13693(295nm)、[ϵ_{254} =11346、 ϵ_{248} =15030]。

【0066】(d)トリフェニルスルホニウム=4-トリフルオロメチルベンゼンスルホナートの合成(スルホニル加水分解を経由して)

ナトリウムカルボナート(炭酸ナトリウム)(9.43g、88.10ミリモル)を含有する水(150ml)中に4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルクロリド(20.53g、83.9ミリモル)を懸濁させた液を、22時間、還流下で加熱した。室温まで冷却した後、トリフェニルスルホニウムクロリド(50%水溶液、50.00g)を、15分間に渡って添加した。この二相混合物を30分間攪拌した後、ジクロロメタン(300ml)を添加し、この混合物を、室温で20時間、攪拌した。層を分離させて、洗液が中性(pH7)となるまで、有機層を水(7×150ml)で洗浄した。乾燥(MgSO₄)させた後、溶剤を真空中で除去し、淡黄色の泡沫を得た。得られた泡沫を、80~100℃において、108時間、真空下で、更に加熱乾燥させた。こうして、トリフェニルスルホニウム=4-トリフルオロメチルベンゼンスルホナートを、淡黄色ガラス(36.77g)として単離した。

【0067】IR(KBr) ν =1324、1210、1166、1122、1066、1009、715 cm⁻¹。

¹H NMR δ (CDCl₃)=7.17~7.88(複雑なm、Ar₃S⁺)、7.53および7.91(それぞれ2H、AB_q) ppm。

UV(MeCN) ϵ (λ_{max})=9334(278nm、肩)、10200(294nm)、[ϵ_{254} =8668、 ϵ_{248} =11274]。

【0068】(e)トリフェニルスルホニウムブロミドの合成

頭部蒸留器を備えた1リットル入り三つ口丸底フラスコへ、フェニルマグネシウムブロミド(3M ジエチルエーテル液、142ml、0.426モル)を、続いて、ドライベンゼン(150ml)を添加した。このフラスコを、ウォーターアスピレーターに接続し、真空下で温和な加熱を施してジエチルエーテルを除去した。更にベンゼン(150ml)を添加し、この溶液を、窒素下で穏やかに還流させた。フェニルスルホキシド(17.23g、85.2ミリモル)をベンゼン(100ml)に溶解させた液を、1.5時間に渡って滴下した。滴下が完了したらすぐに、反応混合物を加熱して3時間穏やかに還流させた。臭化水素酸(25%、200ml)の溶液を添加しながら、反応混合物を冷却した(氷浴温度)。生成した二相混合物を、室温で一晩、攪拌した。層を分離した後、抽出された有機層をまとめて、ジクロ

21

ロメタン(200ml)で抽出し、乾燥(MgSO₄)し、真空下で濃縮して、オフホワイトの固体(14.50g)として粗製の生成物を得た。この固体を、少量の温かいジクロロメタン(100ml)中に取って、その4倍の体積のエーテルを加えて、その塩を沈殿させた。懸濁液を氷浴中で1時間、冷却させてから、その塩を回*

元素分析: C₁₈H₁₅BrS(343.27)に対する

計算値 C62.98、H4.40、Br23.38、S9.34%;

実験値 C62.72、H4.43、Br23.35、S9.62%。

¹H NMR (CDCl₃) δ=6.60~7.82 (9H、m、3×3, 4, 5-H)、7.83~7.93 (6H、m、3×2, 6-H) ppm。

¹³C NMR (CDCl₃) δ=124.22、131.00、131.31、134.30 ppm。

【0070】(f)トリフェニルスルホニウムトシラート(TPSOTs)の合成

トリフェニルスルホニウムブロミド(6.87g、20.0ミリモル)およびp-トルエンスルホン酸(3.80g、20.0ミリモル)を、水(100ml)に溶解させた液を、窒素下で、15時間、穏やかに還流させながら、加熱した。室温まで冷却した後、この透明溶液を、ジクロロメタン(4×75ml)で抽出した。有機抽出物をまとめて、中性になるまで水(4×75ml)で洗浄し、そして乾燥(MgSO₄)した。減圧下で溶剤を除去し、残渣を80℃において真空中で36時間、加熱乾燥し、オフホワイトの固体(6.35g)として粗製のオニウム塩を得た。アセトン-エチルアセートから再結晶させて、白色の結晶性固体(5.72g、66%)としてトリフェニルスルホニウムトシラートを得た。

【0071】m. p. =116~118℃。

TGA: T_d(重量損失5%)=316℃。

元素分析: C₂₅H₂₂O₃S₂(434.55)に対する

計算値 C69.09、H5.10、S14.76%;

実験値 C68.33、H5.08、S14.63%。

¹H NMR (CDCl₃) δ=2.29(3H、s、4-CH₃)、7.06(2H、d(J=8.1Hz)、T_s3, 5-H)、7.58~7.84(17H、m、T_s2, 6-H+Ar₃S⁺) ppm。

¹³C NMR (CDCl₃) δ=21.27(4-CH₃)、124.80(Ph、4-C)、126.15(T_s、2-C)、128.28(T_s、3-C)、131.34(Ph、3-C)、131.42(Ph、2-C)、134.33(Ph、1-C)、138.42(T_s、4-C)、144.78(T_s、1-C) ppm。

HPLC分析により、TPSOTsの純度が99.7%であることが示唆された。

【0072】(g)ジフェニル=4-チオフェノキシフ※50℃。

22

*収し、エーテルで洗浄した。こうして、トリフェニルスルホニウムブロミドを、白色固体(14.40g、49%)として単離した。

【0069】m. p. =293~294℃(文献値:285~287℃)。

10※ニルスルホニウム=トシラート(DTSOTs)

ジフェニルスルホキシド(20.23g、0.10モル)およびジフェニルスルフィド(18.63g、0.10モル)の-5℃(氷/アセトンの冷却浴)の混合物へ、激しく攪拌しながら、リンペンタオキシド(五酸化リン)-メタンスルホン酸試薬(重量比1:10、40ml)を一度に添加した。わずかに発熱が観測され、温度が10℃まで上昇して、その後すぐに0℃に戻った。生成した橙褐色の懸濁液を、0℃において1時間攪拌し、次に室温まで温めてから室温で2時間攪拌した。この間に、反応混合物は濃い紫色の溶液となった。この溶液を水(200ml)で希釈し、p-トルエンスルホン酸(19.02g、0.10モル)を水(100ml)に溶解した溶液で、生成した濁った溶液を処理した。生じた乳状の懸濁液を室温で15時間攪拌し、ジクロロメタン(250ml)を添加して層を分離させた。水層を別のジクロロメタン(3×100ml)で抽出した。有機抽出物をまとめて、洗液が中性になるまで水(3×250ml)で洗浄した。乾燥(MgSO₄)させた後、真空中で溶剤を除去して、オレンジ色のガムを得た。得られたガムを、90~100℃において真空中で72時間、更に加熱乾燥した。乾燥後、この物質はオレンジ色のガラス(45.78g)となった。¹³C NMR分光法およびTLC(EtOAc)による分析の結果、この粗製の生成物には、出発物質のスルフィド(第四級Cに対する値=d、135.30ppm、R_f=0.86)およびスルホキシド(第四級Cに対する値=d、145.13ppm、R_f=0.73)がそれぞれ痕跡量含まれていた。この物質の一部(15.4g)を、シリカゲルの入ったガラス漏斗を使用して、ドライフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。最初にジクロロメタンで溶離することによって、極性の小さい不純物を、いくつかの画分と共に除去することができた。5% MeOH/95%ジクロロメタンを用いて溶離剤の極性を高めると、所望のオニウム塩がオレンジ色の泡沫として単離できた。70~80℃において真空中で48時間、加熱乾燥した後、標題の化合物を、吸湿性のオレンジ色ガラス(6.80g、分取した量を基準として37%)として単離した。

【0073】TGA: T_d(重量損失5%)=320℃。

23

元素分析: $C_{31}H_{26}O_3S_3$ (542.71) に対する

計算値 $C68.60$ 、 $H4.83$ 、 $S17.72\%$;

実験値 $C68.04$ 、 $H5.10$ 、 $S17.39\%$ 。

1H NMR ($CDCl_3$) $\delta=2.28$ (3H, s, 4- CH_3)、 7.04 (2H, d)、 7.20 (2H, d)、 $7.40\sim7.85$ (19H, m) ppm。

^{13}C NMR ($CDCl_3$) $\delta=20.91$ (4- CH_3)、 119.44 (Ar, 5-C)、 124.6 3 (Ar, 4-C)、 125.74 (Ts, 2-C)、 127.85 、 127.89 (Ts, 3-C)、 128.91 、 129.63 、 129.80 、 130.65 、 131.02 、 131.41 、 133.88 、 134.65 、 138.03 (Ts, 4-C)、 144.44 (Ts, 1-C)、 148.45 (Ar, 8-C) ppm。

UV HPLC分析により、DTSOTsの純度が99.4%であることが示唆された。

【0074】(h) ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィド-ビス-ヨージドを経由するビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィド-ビス-トリフラートの合成

ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィド-ビス-ヨージド (7.79g、10.0ミリモル、75.5%BD SI) をメタノール (100ml) に溶解した温かい溶液へ、p-トルエンスルホン酸銀塩 (5.86g、21.0ミリモル) を一度に添加した。この懸濁液を、14時間、穏やかに還流させながら、攪拌した。冷却後、銀ヨージド (ヨウ化銀) の沈殿を、 CH_2Cl_2 で洗淨し、メタノール (3×50ml) で洗淨した。母液を減圧下で濃縮し、また残渣を真空中で120℃において24時間乾燥させて明褐色のガラス (9.45g) として粗製の生成物を得た。TLC分析 (10%MeOH-90% CH_2Cl_2) の結果、この粗製の生成物は複雑な混合物であることが示唆された。HPLCでは、この粗製の生成物には、標題の化合物BDSカチオンが89.9%の純度で含まれていることが示唆された。

【0075】(i) ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィド-ビス-トリフラート (BDS OTf) の合成

4,4'-ジブロモフェニルスルフィドの合成
フェニルスルフィド (93.14g、0.50モル) を氷酢酸 (500ml) に溶解してよく攪拌した15~20℃の溶液へ、1.5時間に渡って臭素 (167.81g、1.05モル) を滴下した。滴下が終了に近づく、と、温度が30~35℃へ上昇し、黄色の沈殿を生じた。滴下が終了したらすぐに、反応混合物を55~65℃まで加温し、その温度で2.5時間攪拌した。この間に、相当量の固体が溶液から沈殿した。冷却後、この

24

固体を吸引濾過して回収し、水 (1リットル) で洗淨した。濾過ケーキを45分間、水 (1.5リットル) 中で再スラリー化し、次に、吸引濾過して回収し、水 (1リットル) で洗淨した。この濾過ケーキを、アスピレーター-真空下で1時間乾燥し、次に、真空中で60℃において14時間乾燥させた。粗製の生成物を、ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶させ、白色固体 (109.10g) として4,4'-ジブロモフェニルスルフィドを得た。クロロホルム-エタノール (1:1) およびエタノールからの再結晶を繰り返すことによって、母液から、更に4,4'-ジブロモフェニルスルフィド (21.69g) を単離した。4,4'-ジブロモフェニルスルフィドの全収量は、130.79g (76%) となった。

【0076】m. p. =113~114℃。

元素分析: $C_{24}H_{18}Br_2S$ (344.07) に対する

計算値 $C41.89$ 、 $H2.34$ 、 $S9.32\%$;

実験値 $C42.05$ 、 $H2.54$ 、 $S9.42\%$ 。

1H NMR ($CDCl_3$) $\delta=7.17$ および 7.42 (それぞれ4H, AB_q (J_o=8.5Hz, J_m=2.5Hz)、2,2',6,6'-Hおよび3,3',5,5'-H) ppm。

【0077】(j) 1,1'-チオビス[4-(フェニルチオ)ベンゼン]の合成

4,4'-ジブロモフェニルスルフィド (15.01g、44.0ミリモル) と、チオフェニル (10.58g、96.0ミリモル) と、カリウムカルボナート (13.30g、96.0ミリモル) と、ジメチルホルムアミド (100ml) に溶解した混合溶液を、窒素下で20時間、激しく機械的に攪拌しながら、加熱し、還流させた。冷却後、この混合物を、水 (300ml) へ注ぎ込み、ジクロロメタン (3×200ml) で固体を抽出した。有機抽出物をまとめて、水 (3×200ml) およびブライン (1×100ml) で洗淨し、そして乾燥 (MgSO₄) した。真空中で溶剤を除去し、白色固体を得た。得られた白色固体を、クロロホルム-エタノールから再結晶して精製した。こうして、1,1'-チオビス[4-(フェニルチオ)ベンゼン]を、白色固体 (16.50g、93%) として単離した。

【0078】m. p. =109~110℃。

元素分析: $C_{24}H_{18}S_3$ (402.57) に対する

計算値 $C71.60$ 、 $H4.51$ 、 $S23.89\%$;

実験値 $C70.94$ 、 $H4.70$ 、 $S23.68\%$ 。

1H NMR ($CDCl_3$) $\delta=7.14\sim7.39$ (18H、複雑なm、すべてのArH) ppm。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) $\delta=127.42$ 、 129.23 、 130.85 、 131.45 、 131.58 、 133.86 、 134.61 、 135.49 ppm。

【0079】(k) ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィド-ビス-トリフラート (BD

SOTf)の合成

a) 銅(II)触媒ルートを経由

50ml入り丸底フラスコへ、1, 1'-チオビス[4-(フェニルチオ)ベンゼン](4.03g、10.0ミリモル)と、ジフェニルヨードニウムトリフラート(8.50g、20.0ミリモル)と、触媒量の銅(II)ペンゾアート(0.183g)と、を仕込んだ。フラスコに凝縮器を取り付けて、窒素下で油浴に入れて150℃において14時間加熱した。この時点でのTLC分析(10%MeOH-90%CH₂Cl₂)では、この生成物がオニウム成分の複雑な混合物であることが示唆された。この赤色の油状生成物をジクロロメタン中へ取り、ドライフラッシュクロマトグラフィー用カラム(ガラス漏斗[高さ75mm×内径85mm]の中に125gのフラッシュSiO₂が入れられている)へ上から充填した。CH₂Cl₂、1%MeOH-99%CH₂Cl₂、および最後に2.5%MeOH-97.5%CH₂Cl₂を用いて勾配分離を行い、主成分を分離させた。乾燥後、2つの主成分を、淡黄橙色のガラス状固体(それぞれ2.11gおよび1.09g)として単離した。これら2つの画分は、TLCでは純粋に見えるが、HPLC分析では、実質的には不純であることが示唆された。他の混合画分を、カラムから蟻状固体(2.54g)として単離した。これら後者の混合画分をジクロロメタンで摩砕すると、1.90gの淡黄色の固体 *

元素分析: C₃₈H₂₈F₆O₆S₅ (854.92) に対する

計算値 C 53.38、H 3.30、F 13.33、S 18.75%;

実験値 C 53.32、H 3.55、F 13.69、S 18.72%。

¹H NMR δ (Me₂CO-d₆) = 7.80~7.89 (12H、複雑なm)、7.90~8.00 (16H、複雑なm) ppm。

¹³C NMR δ (Me₂CO-d₆) = 121.41 (q、CF₃、J_{CF} = 321.6 Hz)、123.98、124.94、131.41、131.60、132.47、132.94、134.71、142.00 ppm。

HPLC分析により、BDSOTfの純度が93%であることが示唆された。

【0081】b) リンペンタオキシド-メタンスルホン酸脱水試薬を使用

ジフェニルスルホキシド(40.46g、0.20モル)とジフェニルスルフィド(18.63g、0.10モル)との混合物へ、室温で、窒素下でリンペンタオキシド-メタンスルホン酸試薬(重量比1:10、80ml)を、激しく攪拌しながら、二回に分けて添加した。添加中、わずかな発熱が観測された。得られた淡緑色の均一溶液を、室温で18時間攪拌した。この溶液を水(250ml)で希釈し、生じた透明溶液を純トリフッ酸(30.02g、0.20モル)で処理した。生成した乳状懸濁液を、室温で3時間攪拌し、次に、ジク※50

*が、2つの結晶回収物から得られた。TLCで見ると、この物質の純度は、粗製の反応混合物よりも大きく改良された。この固体の少量の試験サンプルは、イソプロパノールまたはジクロロメタンブチルアセタートから容易に再結晶された。これに基づいて、この物質のバルク(1.80g)を再結晶により更に精製した。この固体を熱いジクロロメタン(40ml)に入れた溶液へ、ブチルアセタート(10ml)を添加すると、直ちに結晶化が起こった。この懸濁液を室温まで冷却して、冷蔵庫中で64時間保存した。結晶を分別し、ブチルアセタート(2×10ml)およびヘキサン(1×20ml)で洗浄し、そして真空中で60~70℃において24時間乾燥して、白色固体(1.63g)を得た。¹H NMRおよびTGA分析のいずれからも、この物質にはかなりの量の残留溶剤(7重量%)が含まれていることが示唆された。この固体を、更に、真空中で120℃において24時間加熱乾燥させて、白色結晶性固体(1.48g、17%)の生成物を得た。TLC(10%MeOH-90%CH₂Cl₂)からは、この物質がクロマトグラフ的に均一であることが示唆された。以下の分析データに基づいて、この物質がBDSOTfであると同定した。

【0080】M. P. = 170.5~171.5℃。

TGA: T_d(重量損失5%) = 406℃。

※ロロメタン(200ml)を添加して、この二相混合物を2時間攪拌した。層を分離させ、水層を別のジクロロメタン(2×150ml)で抽出した。有機抽出物をまとめて、洗液が中性になるまで水で洗浄した。乾燥(MgSO₄)した後、真空中で溶剤を除去し、オレンジ色のガムを得た。得られたガムを、100℃において真空中で48時間、更に加熱乾燥させた。乾燥中に、この物質は淡橙色のガラス(79.13g)となった。TLC分析(10%MeOH-90%CH₂Cl₂)では、この粗製の生成物がBDSOTfを含む複雑な混合物であることが示唆された。HPLCからは、この粗製の生成物にはBDSOTfが28.2%含まれていることが示唆された。

【0082】の混合物の一部(77.86g)を、熱いジクロロメタン(300ml)中に取り、濾過してから室温まで冷却させた。ブチルアセタート(100ml)を添加すると、わずかに濁った溶液が得られた。この溶液を氷浴中で冷却し、結晶化を開始させてから、室温で15時間放置した。この固体を回収し、ジクロロメタン-ブチルアセタート(1:1、2×25ml)で洗浄してから、真空中で120℃において24時間乾燥させた。乾燥中に、この固体が部分的に融解して、オフホワ

27

イトのガラス状の板状晶(8.26g)となった。母液の摩砕によって、更に2つの結晶回収物が得られた。これらを上述のように乾燥すると、それぞれの量は、5.44gおよび5.82gとなった。結晶回収物をまとめて、 CH_2Cl_2 -BuAcから再結晶した。得られた結晶を、 CH_2Cl_2 -BuAc(1:3、2×25ml)およびエーテル(1×50ml)で洗浄し、真空中で60℃において12時間、続いて、120℃において36時間、乾燥させた。こうして、BDSOTfを、オフホワイトのクリーム色の小板状晶(17.22g、20%)として単離した。HPLC分析から、BDSOTfの純度は97.6%であることが示唆された。

【0083】c) 脱水試薬として硫酸を室温で使用ジフェニルスルホキシド(21.24g、0.105モル)を濃硫酸(100ml)に溶解してよく攪拌した溶液へ、室温で、窒素下で、ジフェニルスルフィド(9.31g、0.05モル)を、2.5分間に渡って滴下した。反応混合物の色が変化し、わずかな発熱が観測された。この混合物を、1.5時間攪拌し、次に、トリフリック酸(15.01g、0.10モル)を水(150ml)に溶解した溶液へ、注いだ。反応混合物は非常に熱くなり、冷却すると、水溶液から黄色の油が分離した。この混合液を、室温で2時間攪拌し、ジクロロメタン(200ml)を添加して、この二相混合物を62時間攪拌した。層を分離させ、水層を、別のジクロロメタン(3×100ml)で抽出した。有機抽出物をまとめて、水(5×200ml)で、洗液が中性になるまで洗浄した。乾燥(MgSO_4)した後、真空中で溶剤を除去し、白色の泡沫を得た。得られた泡沫を、100℃において真空中で48時間、更に加熱乾燥させた。乾燥中に、この物質は淡黄色のガラス(36.26g)となった。TLC分析(10%MeOH-90% CH_2Cl_2)では、この粗製の生成物にはBDSOTfが70.1%含まれていることが示唆された。

【0084】この混合物の一部(35.26g)を、熱いジクロロメタン(200ml)中に取り、汙過してから室温まで冷却させた。ブチルアセタート(75ml)を添加すると、わずかに濁った溶液が得られた。この溶液を氷浴中で冷却し、結晶化を開始させてから、室温で15時間放置した。この固体を回収し、ジクロロメタン-ブチルアセタート(1:2、2×25ml)およびエーテル(1×50ml)で洗浄してから、真空中で120℃において62時間乾燥させた。乾燥中に、この固体が部分的に融解して、オフホワイトのガラス状の板状晶(8.26g)となった。この固体を、 CH_2Cl_2 -BuAcからもう一度再結晶した。得られた結晶を、 CH_2Cl_2 -BuAc(1:3、2×25ml)およびエーテル(1×50ml)で洗浄し、真空中で60℃において12時間、続いて、120℃において62時間、乾燥させた。乾燥中に、この固体が部分的に融解して、

28

オフホワイトのガラス状の板状晶(8.26g)となった。この固体を、 CH_2Cl_2 -BuAcからもう一度再結晶した。得られた結晶を、 CH_2Cl_2 -BuAc(1:3、2×25ml)およびエーテル(1×50ml)で洗浄し、真空中で60℃において12時間、続いて、120℃において36時間、乾燥させた。こうして、BDSOTfを、オフホワイトのクリーム色の小板状晶(12.78g、30%)として単離した。HPLC分析から、BDSOTfの純度は91.3%であることが示唆された。

【0085】d) 脱水試薬として硫酸を冷却して使用ジフェニルスルホキシド(21.24g、0.105モル)を濃硫酸(100ml)に溶解してよく攪拌した溶液へ、-5~0℃で、窒素下で、ジフェニルスルフィド(9.31g、0.05モル)を、一度に添加した。発熱は観測されなかった。この反応混合物を0℃において15分間攪拌し、次に、1.5時間にわたって、攪拌しながら室温まで温度を上昇させた。反応混合物を、氷浴で冷却しながら水(200ml)中へ注ぎ込み、得られた溶液を純トリフリック酸(15.01g、0.10モル)で処理した。この濁った溶液を、室温で45分間攪拌し、ジクロロメタン(100ml)を添加して、この二相混合物を15時間攪拌した。この混合物を、水(200ml)およびジクロロメタン(100ml)で希釈した。層を分離させ、水層を、別のジクロロメタン(3×150ml)で抽出した。有機抽出物をまとめて、水(5×200ml)で、洗液が中性になるまで洗浄した。乾燥(MgSO_4)した後、真空中で溶剤を除去し、白色の泡沫を得た。得られた泡沫を、100℃において真空中で48時間、更に加熱乾燥させた。乾燥中に、この物質は淡黄色のガラス(39.10g)となった。TLC分析(10%MeOH-90% CH_2Cl_2)では、この粗製の生成物は、BDSOTfを含む複雑な混合物であることが示唆された。HPLCから、この粗製の生成物にはBDSOTfが83.6%含まれていることが示唆された。

【0086】この混合物の一部(37.91g)を、室温で2時間放置することによって、ジクロロメタン(100ml)-ブチルアセタート(50ml)から再結晶させた。この固体を回収し、ジクロロメタン-ブチルアセタート(1:4、2×40ml)で洗浄してから、真空中で120℃において36時間乾燥させた。乾燥中に、この固体が部分的に融解して、クリーム色を帯びた大きな白色板状晶(29.96g)となった。この固体を、 CH_2Cl_2 (75ml)-BuAc(35ml)からもう一度再結晶した。得られた結晶を、 CH_2Cl_2 -BuAc(1:4、2×50ml)で洗浄し、真空中で120℃において36時間乾燥させた。こうして、BDSOTfを、クリーム色を帯びた大きな白色板状晶(25.91g、61%)として単離した。HPLC分

析から、BDSOTfの純度は96.0%であることが示唆された。

【0087】実施例2 本発明のフォトレジストの作製および画像化

1) α -ブチルアセタートブロック(14%)を有するポリビニルフェノール(2%水素化)の樹脂結合剤と、
2) フォト酸成分(樹脂結合剤重量を基準として5%配合)と、3) エチルラクタート(注型用溶剤)と、を混合してなる5つの異なるフォトレジスト(これ以降、および表中では、レジストA~Eと表記する)。2%水素化ポリ(ビニル)フェノール(丸善石油、東京、日本；%水素化とは、樹脂中の非芳香族環式アルコール単位のモル%を指す)と、 α -ブチルクロロアセタートと、を反応させて、樹脂結合剤を合成した。 α -ブチルアセタート基による、PVP樹脂のヒドロキシル基の置換パーセントを、NMRによって確認した。

【0088】レジストA~Eにおいて、それぞれ異なる光活性成分を用いた。レジストAの光活性成分には、上述の実施例1の方法で合成した化合物の混合物を用いた。レジストBの光活性成分には、トリフェニルスルホニウムトリフラート(上述の化合物C)を単一化合物として用いた。レジストCの光活性成分には、ジフェニル-[4-フェニルチオ]フェニル]スルホニウムトリフラート(上述の化合物B)を単一化合物として用いた。レジストDの光活性成分には、(チオジー4, 1-*

*フェニレン)ビス(ジフェニルスルホニウム)ジトリフラート(上述の化合物A)を単一化合物として用いた。レジストEの光活性成分には、S-フェニルチオアントリリウムトリフラート(上述の化合物D)を単一化合物として用いた。各レジスト配合物を、HMDSオープン蒸気で下塗りした4インチシリコンウェーハ上へ、厚さ 7200 ± 25 オングストロームとなるようにそれぞれスピン塗布した。膜厚を、Prometric SM300を使用して測定した。スピン塗布したウェーハはすべて、 110°C において60秒間ソフトベークした。GCALS, DUVエキシマーレーザーステッパ(KrFレーザー、 $\text{NA}=0.35$ 、波長=248nm)を使って、このウェーハを露光し、 88°C において120秒間ポストベークした。0.21Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた20/25秒二重スプレーバドル現像プログラムを使用して、レジストを現像した。

【0089】以下の表1に示される光感度(E_0)は、各レジスト膜を現像によって除去するのに必要な露光量として求めたものである。評価エネルギー(E_0)、未露光膜厚損失(UFTL)、解像度、およびレジストプロフィールも測定した。

【0090】

【表1】

レジスト 番号	$E_0(\text{mJ}/\text{cm}^2)$	$E_0(\text{mJ}/\text{cm}^2)$	E_0/E_0	解像度 (μm) コメント	%UFTL
A	18.6	47.8	2.57	0.32 やや丸形	3.31
B	12.0	18.8	1.57	0.40 丸形7°D74B	28.7
C	21.5	51.1	2.38	0.32 矩形7°D74B	2.6
D	16.5	37.2	2.25	0.32 矩形7°D74B	3.5
E	30.6	51.1	1.67	0.38 やや丸形	15.5

31

【0092】本発明のこれまでの説明は、本発明を具体的に示すためのものにすぎず、以下の特許請求の範囲で示された本発明の精神または範囲から逸脱することなし

32

に、変更および修正を行うことができるものと理解されたい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C09K 9/02

識別記号 庁内整理番号

F I
C09K 9/02

技術表示箇所
B

(72)発明者 ティモシー ジー アダムス
アメリカ合衆国01776マサチューセッツ州
サドバリー ダットンロード137

(72)発明者 マーサ エム ラジャラットナム
アメリカ合衆国02026マサチューセッツ州
デッドハム ストートンロード39

(72)発明者 ミッチェル エフ クローニン
アメリカ合衆国02038マサチューセッツ州
フランクリン キングストリート151 ナ
ンバー207